

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289271

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl. H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-088647 (71)Applicant : SHARP CORP

DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001 (72)Inventor : FURUMIYA RYOICHI

KAN REIGEN

YAMANAKA RYOSUKE

ISHIKO ERIKO

KONO MICHİYUKI

(54) PIGMENT SENSITIZED SOLAR CELL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment sensitized solar cell easily controlling electrolyte composition and simplify a working process during manufacturing.

SOLUTION: This cell comprises a transparent substrate 1, a transparent conductive film 2 formed on the substrate, and a conductive substrate 6 mounted on a place opposite to the film and has a porous semiconductor layer that has absorbed pigment and electrolyte 7 between the film and the substrate.

The electrolyte is gel electrolyte 7 containing an oxidation-reduction agent and a solvent that can dissolve the agent in a network structure cross-linking a compound A having at least one kind of isocyanate group with a compound B having at least one kind of amino group.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has the conductive substrate formed in the location which carries out phase opposite with a transperence substrate, the transperence electric conduction film formed in the front face of this transperence substrate, and this transperence electric conduction film. Between said transperence electric conduction film and conductive substrates The compound A in which it is the coloring matter sensitization mold solar battery which has the porous semi-conductor layer which adsorbed coloring matter, and an electrolyte, and said electrolyte has at least one kind of isocyanate radical, The coloring matter sensitization mold solar battery characterized by being a gel electrolyte containing the solvent which can dissolve a oxidation reduction object and this in the network structure object which comes to construct a bridge in the compound B which has at least one kind of amino group.

[Claim 2] The coloring matter sensitization mold solar battery according to claim 1 characterized by at least one kind in said compound A and Compound B being the compound which has the macromolecule structure of molecular weight

500-50,000.

[Claim 3] The coloring matter sensitization mold solar battery according to claim 2 characterized by a part or the whole of said macromolecule structure being one kind chosen from a polyether, polyester, the poly caprolactone, a polysiloxane, polyolefine, polybutadiene, polyisoprene, the polycarbonate, and the group that consists of poly FOSUFAZEN, or two kinds or more.

[Claim 4] A coloring matter sensitization mold solar battery given in any 1 term of claims 1-3 characterized by being one kind chosen from the group which said solvent becomes from a carbonate system, an ether system, a lactone system, a nitril system, and an alcoholic system, or two kinds or more.

[Claim 5] A coloring matter sensitization mold solar battery given in any 1 term of claims 1-4 characterized by said oxidation reduction object consisting of iodine and an iodine compound.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coloring matter sensitization

mold solar battery which uses the gel electrolyte which made the solvent which can dissolve a oxidation reduction object and this in the network structure object over which make the compound which has detailed specific structure come to construct a bridge contain about a coloring matter sensitization mold solar battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The coloring matter sensitization mold solar battery attracts attention widely in order to show high conversion efficiency in an organic system solar battery. As a semi-conductor layer which consists of a photo-electric-conversion ingredient used with this coloring matter sensitization mold solar battery, the thing which made spectral sensitization coloring matter with absorption stick to a light field is used for the semi-conductor front face.

[0003] For example, the coloring matter sensitization mold solar battery using the metal oxide semiconductor layer which made the spectral sensitization coloring matter which becomes the patent printing official report No. 2664194 from a transition metal complex stick to the front face of a semi-conductor layer is indicated.

[0004] Moreover, the coloring matter sensitization mold solar battery which has spectral sensitization pigment layers, such as a transition metal complex, on the front face of the titanium oxide semi-conductor layer which doped the metal ion

is indicated by JP,8-15097,B. Furthermore, the coloring matter sensitization mold solar battery using the semi-conductor layer for photo-electric-conversion ingredients obtained by making the front face of a semi-conductor layer carry out the heating reflux of the ethanol solution of a spectral sensitization agent is indicated by JP,7-249790,A.

[0005] The making process of the coloring matter sensitization mold solar battery which used the common electrolytic solution is explained based on drawing 1 .

[0006] Drawing 1 is the type section Fig. showing the structure of the conventional coloring matter sensitization mold solar battery.

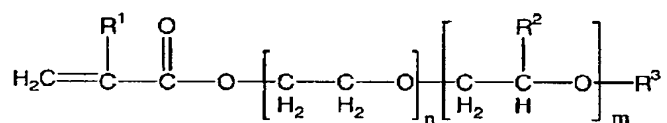
[0007] First, the transparence conductor film 12 is formed in the front face of the transparence base material 11, the porous semi-conductor layers 13, such as titanium oxide, are formed on it, and coloring matter is made to stick to this porous semi-conductor layer 13. Next, a counter electrode 15 is coated with the catalyst of the platinum film 16 etc., and the transparence base material 11 and a counter electrode 15 are piled up so that the porous semi-conductor layer 13 and the platinum film 16 may carry out phase opposite. Furthermore, a coloring matter sensitization mold solar battery is produced by closing the side face of the transparence base material 11 and a counter electrode 15 with an epoxy resin 17 etc., pouring in the electrolytic solution which includes a oxidation reduction

object between them, and considering as the electrolytic-solution layer 14.

[0008] In order to prevent the liquid spill from the electrolytic-solution layer 14, the coloring matter sensitization mold solar battery which solidified the electrolytic-solution layer is indicated by JP,8-236165,A and JP,9-27352,A. The following approach is learned as the solid state approach of an electrolytic-solution layer.

[0009] First, the following general formula;

[Formula 1]



(R1 and R2 are a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R3 is a hydrogen atom or a with a carbon numbers of one or more low-grade alkyl group.) n is one or more integers, m is zero or more integers, and the range of m/n is 0-5. After dissolving the iodine compounds (lithium iodide etc.) which are oxidation reduction objects in the monomer solution obtained by dissolving the monomer expressed in ethylene glycol and infiltrating a porous semi-conductor layer, a polymerization is carried out with ultraviolet rays or heat, and a high molecular compound is manufactured. Then, the electrolytic-solution layer solidified with doping by making the iodine which is another oxidation reduction

object sublimate is formed.

[0010] Moreover, the example of the gel electrolyte which used urethane as a lithium ion conductor is indicated by JP,7-320782,A (SANYO Electric). In this case, three or more kinds are used as a monomer, and the gel electrolyte is manufacturing the high molecular compound by sinking into an electrolytic solution.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the optoelectric transducer which used the bridge formation object of a polyether system monomer was mentioned in above-mentioned JP,9-27352,A, in order to perform monomer bridge formation by the radical polymerization in this case, when it existed in the monomer before the iodine used for a coloring matter sensitization mold solar battery constructing a bridge, there was a problem of checking a polymerization. Moreover, since iodine was poured in after carrying out a polymerization, quantification of the iodine concentration in a gel electrolyte was difficult.

[0012] Moreover, the approach JP,7-320782,A produces the electrolyte inside an electrode about a solid electrolyte rechargeable battery etc. is not indicated. Moreover, since the porous semi-conductor layer of a coloring matter sensitization mold solar battery is formed of the particle of nano order, it is more difficult than the case of the lithium secondary battery which uses the electrode

material of a micro order to make a gel electrolyte permeate the interior of pore. Therefore, it is difficult to apply the technique indicated by JP,7-320782,A to a coloring matter sensitization mold solar battery.

[0013] Even if this invention is made by the trouble of the above-mentioned conventional technique in view of a technical problem and exists in the monomer before iodine etc. constructing a bridge, by using the monomer to which a polymerization and crosslinking reaction progress, control of a gel electrolyte presentation is possible for it, and it offers the coloring matter sensitization mold solar battery with which the routing at the time of being manufacture is simplified and which has a polyelectrolyte.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The coloring matter sensitization mold solar battery of this invention has the conductive substrate formed in the location which carries out phase opposite with a transporence substrate, the transporence electric conduction film formed in the front face of this transporence substrate, and this transporence electric conduction film. Between said transporence electric conduction film and conductive substrates The compound A in which it is the coloring matter sensitization mold solar battery which has the porous semi-conductor layer which adsorbed coloring matter, and an electrolyte, and said electrolyte has at least one kind of isocyanate radical, It

shall be a gel electrolyte containing the solvent which can dissolve a oxidation reduction object and this in the network structure object which comes to construct a bridge in the compound B which has at least one kind of amino group (claim 1).

[0015] Said compound A and Compound B can use at least one of kinds [them] as the compound which has the macromolecule structure of molecular weight 500-50,000 (claim 2).

[0016] Said macromolecule structure shall be one kind as which a part or the whole was chosen from a polyether, polyester, the poly caprolactone, a polysiloxane, polyolefine, polybutadiene, polyisoprene, the polycarbonate, and the group which it becomes from poly FOSUFAZEN, or two kinds or more (claim 3).

[0017] One kind chosen from the group which consists of a carbonate system, an ether system, a lactone system, a nitril system, and an alcoholic system as said solvent, or two kinds or more can be used (claim 4).

[0018] As said oxidation reduction object, what consists of iodine and an iodine compound is usable (claim 5).

[0019]

[Embodiment of the Invention] The coloring-matter sensitization mold solar battery of this invention is characterized by to be held at the network structure

object with which the oxidation-reduction object in an electrolyte layer comes to construct a bridge in the compound which has an isocyanate radical, and the compound which has an amino group in the coloring-matter sensitization mold solar battery which has the porous semi-conductor layer in which coloring matter adsorbed between the transperence electric-conduction film and the conductive substrates which were formed in the front face of a transperence substrate, and an electrolyte layer.

[0020] The compound A which has the above-mentioned isocyanate radical should just be a compound which has one or more isocyanate radicals in the monad. Alicycle group isocyanates, such as aliphatic series isocyanates, such as aromatic series isocyanates, such as tolylene diisocyanate (A1), diphenylmethane diisocyanate, naphthalene diisocyanate, and xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate (A2), and trimethyl hexamethylene di-isocyanate, (A3) isophorone diisocyanate, and cyclohexyl diisocyanate, may be mentioned, and, specifically, you may be a polymer and denaturation objects, such as a dimer of - (A1) (A3), and a trimer.

[0021] Moreover, the prepolymer of the molecular weight 500-50,000 which has one or more isocyanate radicals etc. is mentioned with (A4) low-molecular alcohol, the compound which has the adduct object of aromatic series isocyanate, aliphatic series isocyanate, and alicycle group isocyanate, and (A5)

macromolecule structure, and the compound to which the addition reaction of the isocyanate of the above-mentioned example was carried out beforehand.

[0022] Here, the compounds which have macromolecule structure are an isocyanate radical, a functional group with reactivity, and a compound that has one or more active hydrogen radicals preferably.

[0023] The part or whole macromolecule structure A polyether, polyester, The poly caprolactone, polyhexamethylene carbonate, a polysiloxane, Polyolefine, polybutadiene, polyisoprene, polystyrene, Polyvinyl pyridine, polyvinyl methyl ether, polyvinyl isobutyl ether, Polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylic acid alkyl ester, Polymethacrylic acid alkyl ester, polyacrylamide, a polyacrylonitrile, Poly vinylidene ANIDO, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, The Pori polyvinylidene chloride and vinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, A polyvinyl pyrrolidone, a polyvinyl carbazole, polyethylene terephthalate, It is desirable to consist of nylon, a polyamide, polyimide, a polycarbonate, polybenzimidazole, polyamine, the poly imine, a polysulfide, poly FOSUFAZEN, or naturally-occurring polymers.

[0024] A polyether, polyester, the poly caprolactone, a polysiloxane, polyolefine, polybutadiene, polyisoprene, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a polycarbonate, and the thing that has poly FOSUFAZEN are desirable also

especially in it.

[0025] moreover -- active hydrogen -- a radical -- an example -- ***** - a
sulfhydryl group - NH -- a radical - NH -- two -- a set - CONH -- two -- a set -
NHCONH - a radical - NHCOO - a radical -- Na -- + -- [-- CH (COOC₂H₅) --] -- a
radical - CH -- two -- NO -- two -- a set - OOH -- a radical - SiOH -- a radical - B --
(-- OH --) -- two -- a set - -- PH -- three -- a set -- etc. etc. -- mentioning -- having
-- the inside of it -- two -NH(s) -- being desirable .

[0026] As compound A which has an isocyanate radical, it can also use
combining two or more kinds from the above-mentioned compound.

[0027] On the other hand, as an example, amines, such as ethylenediamine,
tolylenediamine, diphenylmethane diamine, and diethylenetriamine, etc. are
mentioned that Compound B should just be a compound which has one or more
amino groups in a monad. Moreover, as an example of the compound which has
other active hydrogen radicals with the amino group, amino acid, such as a
glycine and an alanine, ethanolamine, a succinic amido acid, etc. are mentioned.

[0028] The compound which has the macromolecule structure of molecular
weight 500-50,000 of having one or more amino groups in a monad, as a
compound B is also usable.

[0029] The part or whole macromolecule structure A polyether, polyester, The
poly caprolactone, polyhexamethylene carbonate, a polysiloxane, Polyolefine,

polybutadiene, polyisoprene, polystyrene, Polyvinyl pyridine, polyvinyl methyl ether, polyvinyl isobutyl ether, Polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylic acid alkyl ester, Polymethacrylic acid alkyl ester, polyacrylamide, a polyacrylonitrile, Poly vinylidene ANIDO, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, The Pori polyvinylidene chloride and vinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, A polyvinyl pyrrolidone, a polyvinyl carbazole, polyethylene terephthalate, It is desirable to consist of nylon, a polyamide, polyimide, a polycarbonate, polybenzimidazole, polyamine, the poly imine, a polysulfide, poly FOSUFAZEN, or naturally-occurring polymers.

[0030] A polyether, polyester, the poly caprolactone, a polysiloxane, polyolefine, polybutadiene, polyisoprene, a polycarbonate, or the thing that has poly FOSUFAZEN is desirable also especially in it.

[0031] As a compound B, it can also use combining two or more kinds from these compounds.

[0032] The engine performance for which differs from compound A with the combination of Compound B, and the cross-linking of a macromolecule and a coloring matter sensitization mold solar battery are asked can determine the mixing ratio of compound A and Compound B suitably.

[0033] In this invention, a gel electrolyte consists of above-mentioned compound A, a network structure object with which Compound B comes to construct a

bridge, and the electrolytic solution poured into it.

[0034] The electrolytic solution consists of a oxidation reduction object and a solvent, and that these should just be what can generally be used in a cell, a solar battery, etc., although not limited especially, the following are mentioned as a desirable example.

[0035] As a oxidation reduction object, the combination of a metal bromide and bromines, such as the combination of metal iodides, such as LiI, NaI, KI, and CaI_2 , and iodine and LiBr, NaBr, and CaBr_2 , is desirable, and especially the combination of a metal iodide and iodine is desirable also in these.

[0036] The concentration of a oxidation reduction object is usually the range of 0.1-1.5 mols/l., and its range of 0.5-1.5 mols/l. is desirable especially.

[0037] Moreover, as for a solvent, it is desirable that it is an aprotic solvent, and cyclic ester, annular carbonates, cyclic ether, chain-like carboxylate, chain-like carbonates, and sulfolanes are mentioned as an example. Two or more kinds of these solvents may be used, using one kind.

[0038] In a solar battery, if the gel electrolyte is not fully poured in into the porous semi-conductor, conversion efficiency worsens. For this reason, it is desirable to infiltrate the electrolytic solution, compound A, and the mixed solution of Compound B into a porous semi-conductor, and to make them construct a bridge after that. The method of mixing of the mixed solution of the electrolytic

solution at this time, compound A, and Compound B can choose that sequence etc. suitably by each reactant difference etc.

[0039] As the bridge formation approach, a heat cross-linking method is mainly applied. Although a cross-linking condition should just choose suitably the class of compound A and compound B, and the conditions suitable for each system since it combines or changes with use of a catalyst, and un-using it, bridge formation temperature usually has the desirable range of 0 to 90 degrees C.

[0040] A catalyst may be used in the case of bridge formation. An organic metal catalyst and an amine catalyst which are used as an usable catalyst in case polyurethane foam is generally manufactured are mentioned. Specifically, triethylamine, tributylamine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, a pyridine, triethylenediamine, etc. are mentioned as an example of an organic metal catalyst as an example of amine catalysts, such as stannous octoate, SUTANASU oleate, dibutyltin dilaurate, and Djibouti rutin diacetate.

[0041] The range of the addition of a catalyst is usually 0.001 - 5wt% to the AUW of compound A, Compound B, and an electrolytic solution.

[0042] As a porous semi-conductor which constitutes a porous semi-conductor layer, well-known semi-conductors, such as titanium oxide, a zinc oxide, tungstic oxide, barium titanate, strontium titanate, and a cadmium sulfide, are mentioned. These porous semi-conductors can mix two or more kinds, and can also be used.

Also in these, the point of conversion efficiency, stability, and safety to especially titanium oxide is desirable. As an example of such titanium oxide, various titanium oxide, such as anatase mold titanium oxide, a rutile type titanium dioxide, amorphism titanium oxide, metatitanic acid, and an orthochromatic titanic acid, a titanium oxide containing compound, etc. are mentioned, and one kind of ***** or two kinds or more are usable suitably.

[0043] Although the thing of various gestalten, such as the shape of the shape of a particle and film, can be used for a porous semi-conductor, its porous semi-conductor of the shape of film formed on the substrate is desirable.

[0044] As a desirable substrate in the case of forming a porous film-like semi-conductor, for example, a glass substrate, a plastic plate, etc. are mentioned, and especially a substrate with high transparency (transparence substrate) is desirable especially.

[0045] Well-known various approaches can be used as an approach of forming a porous film-like semi-conductor on a substrate.

[0046] The suspension containing a semi-conductor particle is specifically applied on (1) substrate, and the approach of forming the semi-conductor film with the approach of forming the semi-conductor film by the approach of drying and calcinating, the CVD method using the material gas of a request on (2) substrates, or the MOCVD method, the PVD using (3) raw-material solid-state,

vacuum deposition, the sputtering method, or a sol-gel method, the approach of forming by (4) electrochemical-oxidation reduction reaction, etc. are mentioned.

[0047] Although especially the thickness of the porous semi-conductor film is not limited, its about 0.5-20 micrometers are more desirable than viewpoints, such as permeability and conversion efficiency. Moreover, in order to raise conversion efficiency, it is required to make the coloring matter mentioned later stick to a porous film-like semi-conductor more mostly. For this reason, as for a porous film-like semi-conductor, what has a big specific surface area is desirable, and about $[10-200\text{m}^2/\text{g}]$ is specifically desirable.

[0048] The particle of the single which has suitable mean particle diameter, for example, the mean particle diameter of 1nm - about 500nm, as a semi-conductor of the shape of an above-mentioned particle among what is marketed, or a compound semiconductor etc. is usable. Moreover, as an example of the solvent used in order to make this semi-conductor particle suspend, mixed solvents, such as alcoholic systems, such as glyme system solvents, such as ethylene glycol monomethyl ether, and isopropyl alcohol, and isopropyl alcohol/toluene, water, etc. are mentioned.

[0049] According to the class of the substrate to be used or semi-conductor particle, above-mentioned desiccation and above-mentioned baking of a porous semi-conductor adjust temperature, time amount, an ambient atmosphere, etc.

suitably, and perform them. In a general example, it carries out from 10 seconds for about 12 hours under atmospheric air or an inert gas ambient atmosphere and in an about 50-800-degree C temperature requirement. This desiccation and baking are good in a 1-time line at single temperature, or can change temperature and can also perform it twice or more.

[0050] Although especially the transparence electric conduction film that can be used as an electrode is not limited, its transparence electric conduction film, such as ITO (indium-stannic acid ghost) and SnO_2 , is desirable, for example. These electrodes can be formed by approaches, such as vacuum deposition, and thickness etc. can be chosen suitably.

[0051] The approach immersed in the solution which dissolved coloring matter in the porous semi-conductor layer formed, for example on the substrate as an approach of making the coloring matter (it only being hereafter described as "coloring matter".) which functions as a photosensitizer on a porous semi-conductor layer adsorbing is mentioned.

[0052] In order for the coloring matter which can be used here to have absorption in various light fields and infrared light fields and to make it stick to a semi-conductor layer firmly, what has interlocking radicals, such as a carboxyl group, an alkoxy group, hydroxyl, a hydroxyalkyl radical, a sulfonic group, an ester group, a sulfhydryl group, and a phosphonyl group, in a coloring matter

molecule is desirable.

[0053] An interlocking radical supplies the electrical coupling which makes easy the electronic transition between the coloring matter of an excitation state, and the conductor of a semi-conductor. As coloring matter containing these interlocking radical, ruthenium bipyridine system coloring matter, azo dye, quinone system coloring matter, quinone imine system coloring matter, Quinacridone system coloring matter, squarylium system coloring matter, cyanine dye, merocyanine system coloring matter, triphenylmethane dye, a xanthene dye, Pori Phi Lynne system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, BERIREN system coloring matter, indigo system coloring matter, naphthalocyanine system coloring matter, etc. are mentioned, for example.

[0054] As an example of the solvent used in order to dissolve coloring matter, ester, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as halogenated aliphatic hydrocarbon, such as nitrides, such as ether, such as ketone systems, such as alcoholic systems, such as ethanol, and an acetone, diethylether, and a tetrahydrofuran, and an acetonitrile, and chloroform, and a hexane, and benzene, and ethyl acetate, is mentioned.

[0055] It is more desirable to be high concentration to some extent, in order for the class of the coloring matter to be used and solvent to be able to adjust the coloring matter concentration in a solution suitably and to raise an adsorption

function. For example, the concentration of 5xten - five mols/l. or more is desirable.

[0056] Especially the temperature and the pressure of the solution and ambient atmosphere at the time of a semi-conductor being immersed into the solution which dissolved coloring matter are not limited, the bottom of room temperature extent and atmospheric pressure is mentioned as an example, and, as for immersion time amount, it is desirable to adjust suitably with the class of the coloring matter to be used and solvent, the concentration of a solution, etc. In addition, what is necessary is to just be immersed under heating for adsorbing effectively.

[0057]

[Example] Although the example of this invention is explained below, this invention is not limited to this.

[0058] The coloring matter sensitization mold solar battery using a solid polymer electrolyte was produced by the approach below [an example 1], and the conversion efficiency was evaluated.

[0059] The production approach of a coloring matter sensitization mold solar battery is explained using drawing 2 . Drawing 2 (a) - (c) is the type section Fig. of a coloring matter sensitization mold solar battery to which the production procedure was followed. drawing 2 -- setting -- a sign 1 -- a transperence

substrate and a sign 2 -- in a separator and a sign 5, the platinum film and a sign 6 show a conductive substrate, and, as for the transperence electric conduction film and a sign 3, a sign 7 shows [the titanium oxide film and a sign 4] a gel electrolyte layer, respectively.

[0060] The transperence electric conduction film 2 which consists of SnO_2 was formed with vacuum deposition on the transperence substrate 1 which consists of glass, and the titanium oxide film 3 was formed by the following approaches on this transperence electric conduction film 2.

[0061] As titanium oxide suspension for forming the titanium oxide film 3, commercial titanium oxide suspension (the product made from Solaronix, trade name Ti-Nanoxide D) was used. After applying this titanium oxide suspension to the transperence electric conduction film 2 side in about 10 micrometers thickness and about [10mmx10mm] area using the doctor blade method and carrying out predrying for 30 minutes at 80 degrees C, it calcinated in 40-minute interspace mind at 500 degrees C. Consequently, the titanium oxide film 3 whose thickness is 7 micrometers was obtained.

[0062] Next, ruthenium coloring matter (islet chemistry incorporated company make, a trade name: ruthenium complex) was dissolved in dehydrated ethanol by the concentration of 4xten - four mols/l., and the coloring matter solution for adsorption was prepared. After putting the transperence substrate 1 possessing

this coloring matter solution for adsorption, and the titanium oxide film 3 obtained by the above and the transparency electric conduction film 2 into a container and performing boiling for 1 minute, coloring matter was made to stick to the titanium oxide film 3 by leaving it for 10 minutes. Then, it was washed several times by dehydrated ethanol, and was made to dry for about 20 minutes at about 60 degrees C.

[0063] Next, the electrolytic solution made to hold in gel was prepared. Namely, that in which a lithium iodide with a concentration of 0.5 mols [l.] and iodine with a concentration of 0.05 mols [l.] were dissolved was used as the electrolytic solution by using propylene carbo NATO (it being indicated as Following PC) as a solvent.

[0064] The monomer solution was prepared using diethyl toluene diamine 1g and the 127.8g of the above-mentioned electrolytic solutions as 13.20g of compounds compounded by the following composition approach 1 as compound A, and a compound B.

[0065] (Synthetic approach 1) The tolylene diisocyanate 18 weight section and the dibutyltin dilaurate 0.05 weight section as a catalyst were added to the polytetramethylene glycol (Mitsubishi Kasei Industries make, trade name-TMG2000) 100 weight section into the reaction container, it reacted at 80 degrees C, and the compound of molecular weight 2350 was obtained.

[0066] The monomer solution obtained by the above was infiltrated into the titanium oxide film 3 in the following procedures.

[0067] (1) Install containers, such as a petri dish, in a vacuum housing, put in the titanium oxide film 3 on the transperence substrate 1 possessing the transperence electric conduction film 2 into it, and carry out vacuum suction for about 10 minutes with a rotary pump. (2) You pour in a monomer solution into a petri dish, maintaining the inside of a vacuum housing at a vacua, make it immersed for about 10 minutes, and fully infiltrate a monomer solution into the titanium oxide film 3. (3) As shown in drawing 2 (c), install the separator 4 made from polyimide, and the conductive substrate 6 possessing the platinum film 5, and fix with a fixture. Then, by heating for 60 minutes at about 90 degrees C, thermal polymerization is carried out and the gel electrolyte layer 7 is formed.

[0068] It was checked that the coloring matter sensitization mold solar battery containing the gel electrolyte layer 7 formed by the approach mentioned above has conversion efficiency equivalent to the solar battery containing the electrolyte which consists of a liquid. Specifically, the coloring matter sensitization mold solar battery with which 0.71 [V] and a fill factor have 0.67, and conversion efficiency has [a short-circuit current / 13.9 [mA/cm²] and open circuit voltage] the engine performance of 6.6 [%] (Measuring condition: AM-1.5 (100 mW/cm²)) was obtained.

[0069] In the following examples 2-16, compound A and Compound B were changed, the gel electrolyte layer 7 was formed, respectively, and the coloring matter sensitization mold solar battery was produced about other processes and components according to the example 1. Conversion efficiency was measured about each [these] coloring matter sensitization mold solar battery. The result is shown in Table 1. In addition, the synthetic approach is also shown about the compound compounded by this invention persons.

[0070] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-5000) 10g and 101.7g of electrolytic solutions were used as [example 2] compound A as trimethylol propane denaturation tolylene diisocyanate (Japan polyurethane industrial incorporated company make trade name: coronate L) 1.3g and a compound B.

[0071] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-5000) 2g and 200g of electrolytic solutions were used as 4.2g of compounds compounded by the following composition approach 2 as [example 3] compound A, and a compound B.

[0072] (Synthetic approach 2) After having prepared 30g of potassium hydroxides as glycerol 92g as starting material, and a catalyst into the reaction container, teaching ethyleneoxide 5,950g and propylene oxide 3,970g further and making it react at 130 degrees C for 10 hours, neutralization dehydration

processing was performed and the ethylene oxide-propylene oxide copolymer of molecular weight 10,000 was obtained. Tolyene diisocyanate 5.3g and dibutyltin dilaurate 0.05g as a catalyst were added to 100g of obtained compounds, the reaction was performed at 80 degrees C for 3 hours, and the compound of molecular weight 10,520 was obtained.

[0073] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-5000) 10g and 97.8g of electrolytic solutions were used as tolylene diisocyanate 0.87g and a compound B as [example 4] compound A.

[0074] Dimethyl thio toluene diamine 1g and 420g of electrolytic solutions were used as 45.8g of compounds compounded by the following composition approach 3 as [example 5] compound A, and a compound B.

[0075] (Synthetic approach 3) After having prepared 30g of potassium hydroxides as diglycerol 166g as starting material, and a catalyst into the reaction container, teaching ethyleneoxide 11,270g and butylene oxide 7,490g further and making it react at 130 degrees C for 10 hours, neutralization dehydration processing was performed and the tetrafunctional ethyleneoxide-butylene oxide copolymer of molecular weight 18,920 was obtained. Tolyene diisocyanate 3.7g and dibutyltin dilaurate 0.05g as a catalyst were added to 100g of obtained compounds, it reacted at 80 degrees C, and the compound of molecular weight 19,620 was obtained.

[0076] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-5000) 10g and 60.5g of electrolytic solutions were used as isophorone diisocyanate 0.67g and a compound B as [example 6] compound A.

[0077] Triethylenediamine 0.005g as polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-2000) 10g, 464g of electrolytic solutions, and a catalyst was used as 41.5g of compounds compounded by the following composition approach 4 as [example 7] compound A, and a compound B.

[0078] (Synthetic approach 4) After having prepared 30g of potassium hydroxides as ethylene glycol 62g as starting material, and a catalyst into the reaction container, teaching ethyleneoxide 6,340g and propylene oxide 1,570g and making it react at 130 degrees C for 10 hours, neutralization dehydration processing was performed and the bifunctional ethyleneoxide-propylene oxide copolymer of molecular weight 7,960 was obtained. Hexamethylene di-isocyanate 4.2g and dibutyltin dilaurate 0.1g as a catalyst were added to 100g of obtained compounds, methyl-ethyl-ketone 100g as a diluent solvent was added, it reacted at 80 degrees C, the methyl ethyl ketone after a reaction was removed, and the compound of molecular weight 8,300 was obtained.

[0079] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-230) 1g and 116.3g of electrolytic solutions were used as 9.5g of compounds obtained by the above-mentioned synthetic approach 2 as [example

8] compound A, 2.5g of compounds obtained by the following composition approach 5, and a compound B.

[0080] (Synthetic approach 5) Polyester polyol (Toho Rika Co., Ltd. make, trade name: fan toll PL-2010) 53.4g and tolylene diisocyanate 34.8g were mixed in the reaction container, further, dibutyltin dilaurate 0.05g was added as a catalyst, it reacted at 80 degrees C, and the compound was obtained.

[0081] Triethylenediamine 0.01g as polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-400) 1g, 23.6g of electrolytic solutions, and a catalyst was used as 3.2g of compounds obtained by the above-mentioned synthetic approach 2 as [example 9] compound A, 1.7g of compounds obtained by the following composition approach 6, and a compound B.

[0082] (Synthetic approach 6) Poly caprolactone diol (Daicel Chemical Industries, Ltd. make, trade name: plaque cel L205AL) 50g and tolylene diisocyanate 34.8g were mixed in the reaction container, further, dibutyltin dilaurate 0.05g as a catalyst was added, it reacted at 80 degrees C, and the compound was obtained.

[0083] Ethylenediamine 1g and 145g of electrolytic solutions were used as 1.1g of compounds obtained by the above-mentioned synthetic approach 2 as [example 10] compound A, 14g of compounds obtained by the following composition approach 7, and a compound B.

[0084] (Synthetic approach 7) Polycarbonate diol (Daicel Chemical Industries [, Ltd.] make trade name: plaque cel CD205PL) 50g and tolylene diisocyanate 34.8g were mixed in the reaction container, further, dibutyltin dilaurate 0.05g was added as a catalyst, it reacted at 70 degrees C, and the compound was obtained.

[0085] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-3000) 10g and 146g of electrolytic solutions were used as [example 11] compound A as polybutadiene prepolymer (Idemitsu Atochem, Inc. make, trade name-oly bd HTP-9) 15.8g and a compound B.

[0086] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-2000) 10g and 135g of electrolytic solutions were used as 5g of compounds obtained by the following composition approach 8 as [example 12] compound A, and a compound B.

[0087] (Synthetic approach 8) Polyolefine system polyol (Toagosei [, Inc.] make trade name: KARUBO diol D-1000) 50g and tolylene diisocyanate 18g were dissolved in the methyl ethyl ketone in the reaction container, further, after adding dibutyltin dilaurate 0.04g as a catalyst and reacting at 60 degrees C, the methyl ethyl ketone was removed and the compound was obtained.

[0088] Silicone amine (Chisso Corp. make, trade name:FM-3311) 8g, polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-400) 2g,

and 911g of electrolytic solutions were used as 91.2g of compounds obtained by the above-mentioned synthetic approach 2 as [example 13] compound A, and a compound B.

[0089] Triethylenediamine 0.005g as polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine D-2000) 1g, 31.5g of electrolytic solutions, and a catalyst was used as 2.5g of compounds obtained by the following composition approach 9 as [example 14] compound A, and a compound B.

[0090] (Synthetic approach 9) The poly phosphor ZEMPORI oar of molecular weight 13,350 was obtained by the condensation reaction of the PORIJI chlorophosphazene obtained by hexa chloro cyclo TORIFOSUFAZEN 3,480g ring opening polymerization, and a polyethylene-glycol 120g [of molecular weight 200] sodium salt and methoxy polyethylene-glycol 1080g sodium salt. Tolyene diisocyanate 0.8g, dibutyltin dilaurate 0.1g as a catalyst, and methyl-ethyl-ketone 100g as a diluent solvent were added to 100g of obtained compounds, it reacted at 80 degrees C, the methyl ethyl ketone was removed after the reaction, and the compound of molecular weight 13,450 was obtained.

[0091] SUTANASU oleate 0.01g as diethyl toluene diamine 1g, 874g of electrolytic solutions, and a catalyst was used as 96g of compounds obtained by the following composition approach 10 as [example 15] compound A, and a compound B.

[0092] (Synthetic approach 10) After having prepared 30g of potassium hydroxides as sorbitol 182g as starting material, and a catalyst into the reaction container, teaching further ethyleneoxide 38,720g and propylene oxide 9,860g and making it react at 130 degrees C for 10 hours, neutralization dehydration processing was performed and the 6 functionality ethyleneoxide-propylene oxide copolymer of molecular weight 48,560 was obtained. Tolyene diisocyanate 2.1g, dibutyltin dilaurate 0.1g as a catalyst, and methyl-ethyl-ketone 100g as a diluent solvent were added to 100g of obtained compounds, it reacted at 80 degrees C, the methyl ethyl ketone was removed after the reaction, and the compound of molecular weight 49,620 was obtained.

[0093] Polyether amine (product [made from HUNTSMAN] trade name: Jeffamine T-3000) 10g and 218g of electrolytic solutions were used as 14.2g of compounds obtained by the following composition approach 11 as [example 16] compound A, and a compound B.

[0094] (Synthetic approach 11) Polyisoprene polyol (Idemitsu Atochem, Inc. make, trade name-oly ip) 250g and tolylene diisocyanate 35g were dissolved in methyl-ethyl-ketone 500g in the reaction container, further, after adding dibutyltin dilaurate 0.05g as a catalyst and reacting at 60 degrees C, the methyl ethyl ketone was removed and the compound was obtained.

[0095]

[Table 1]

	变换效率 (%)
实施例 1	6 . 6
实施例 2	7 . 2
实施例 3	8 . 3
实施例 4	7 . 0
实施例 5	7 . 1
实施例 6	6 . 0
实施例 7	7 . 8
实施例 8	7 . 0
实施例 9	5 . 6
实施例 1 0	8 . 0
实施例 1 1	6 . 2
实施例 1 2	7 . 4
实施例 1 3	7 . 7
实施例 1 4	7 . 4
实施例 1 5	7 . 1
实施例 1 6	7 . 0

[0096] As shown in Table 1, the difference was looked at by the conversion efficiency of a coloring matter sensitization mold solar battery by changing compound A and B. Moreover, such high conversion efficiency was acquired that a chain is long as a whole. The network of the high molecular compound formed, so that a chain is long becomes large, and the holding power of the oxidation reduction nature electrolytic solution becomes strong, therefore this is considered that conversion efficiency became high.

[0097]

[Effect of the Invention] According to this invention, conventionally, a routing can be simplified, and the coloring matter sensitization mold solar battery which has the polyelectrolyte with which the oxidation reduction nature electrolytic solution has a giant-molecule free-lancer's oxidation reduction nature electrolytic solution and the ionic conductivity of equivalent level in the three-dimensions network of a high molecular compound stability and since it is held so much can be manufactured, and control of an electrolyte presentation also becomes easy.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the type section Fig. showing the lamination of the important section of the conventional coloring matter sensitization mold solar battery.

[Drawing 2] It is the type section Fig. to which the production procedure of the coloring matter sensitization mold solar battery using the polyelectrolyte in this invention was followed.

[Description of Notations]

1 Transparence Substrate

2 Transparence Electric Conduction Film

3 Titanium Oxide Film

4 Separator

5 Platinum Film

6 Conductive Substrate

7 Gel Electrolyte Layer

11 Transparence Base Material

12 Transparence Conductor Film

13 Porous Semi-conductor Layer

14 Electrolytic-Solution Layer

15 Counter Electrode

16 Platinum Film

17 Epoxy Resin

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289271

(P2002-289271A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-88647 (P2001-88647)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 古宮 良一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 100059225

弁理士 藤田 瑋子 (外1名)

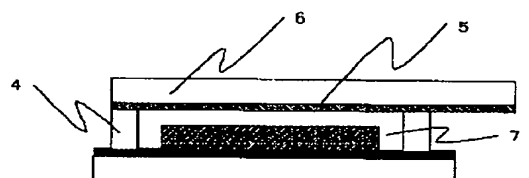
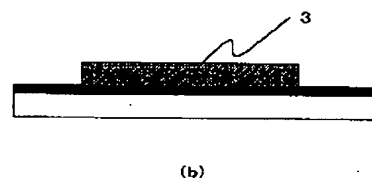
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電解質組成の制御が容易で、製造の際の作業工程が簡略化できる、色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 透明基板1と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜2と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板6とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質7とを有する色素増感型太陽電池において、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質7であるものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項１】透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Ａと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Ｂとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であることを特徴とする、色素増感型太陽電池。

【請求項２】前記化合物Ａ及び化合物Ｂのうちの少なくとも一種類が、分子量５００～５０，０００の高分子構造を有する化合物であることを特徴とする、請求項１に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項３】前記高分子構造の一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項２に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項４】前記溶媒が、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系からなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項５】前記酸化還元体がヨウ素とヨウ素化合物からなることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は色素増感型太陽電池に関するものであり、詳しくは特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有させたゲル電解質を使用する色素増感型太陽電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池

の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。この色素増感型太陽電池で用いられている光電変換材料からなる半導体層としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。

【０００３】例えば、特許掲載公報第２６６４１９４号には、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体層の表面に吸着させた金属酸化物半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【０００４】また、特公平８－１５０９７号公報には、金属イオンをドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する色素増感型太陽電池が記載されている。さらに、特開平７－２４９７９０号公報には、半導体層の表面に分光増感剤のエタノール溶液を加熱還流させることにより得られる光電変換材料用半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【０００５】一般的な電解液を使用した色素増感型太陽電池の作製工程について、図１に基づき説明する。

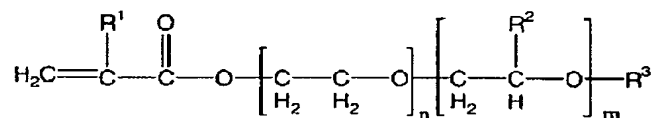
【０００６】図１は、従来の色素増感型太陽電池の構造を示す模式断面図である。

【０００７】まず、透明支持体１１の表面に透明導電膜１２を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層１３を形成して、この多孔性半導体層１３に色素を吸着させる。次に、対極１５に白金膜１６などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層１３と白金膜１６とが相対向するように透明支持体１１と対極１５とを重ね合わせる。さらに、透明支持体１１と対極１５の側面をエポキシ樹脂１７などで封止し、その間に酸化還元体を含む電解液を注入して電解液層１４とすることにより、色素増感型太陽電池が作製される。

【０００８】電解液層１４からの液漏れを防止するため、特開平８－２３６１６５号公報、特開平９－２７３５２号公報には、電解液層を固体化した色素増感型太陽電池が記載されている。電解液層の固体化方法としては、次の方法が知られている。

【０００９】まず、次の一般式；

【化１】



（式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子あるいは炭素数１以上の低級アルキル基である。 n は１以上の整数であり、 m は０以上の整数であって、 m/n は０～５の範囲である。）で表されるモノマーを、エチレングリコールに溶解して得られたモノマー溶液に、酸化還元体であるヨウ素化合物（ヨウ化リチウムなど）を溶解させ、多孔性半導体層に含浸させた

製造する。その後、別の酸化還元体であるヨウ素を昇華させることによりドーブを行うことで固体化された電解液層が形成されている。

【００１０】また、特開平７－３２０７８２号（三洋電機）には、リチウムイオン伝導体としてウレタンを用いたゲル電解質の例が記載されている。この場合、モノマーとしては３種類以上を用いており、ゲル電解質は、高

いる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平9-27352号では、ポリエーテル系モノマーの架橋体を用いた光電変換素子が挙げられているが、この場合、モノマー架橋をラジカル重合で行うため、色素増感型太陽電池に用いるヨウ素が架橋前のモノマーに存在すると重合を阻害するという問題があった。また、重合させたあとにヨウ素を注入しているため、ゲル電解質中のヨウ素濃度の定量化が困難であった。

【0012】また、特開平7-320782号公報は、固体電解質二次電池に関するものであり、電極内部の電解質を作製する方法などは記載されていない。また色素増感型太陽電池の多孔性半導体層はナノオーダーの粒子により形成されているため、ゲル電解質を細孔内部に浸透させるのは、マイクロオーダーの電極材料を用いているリチウム二次電池の場合よりも困難である。そのため、特開平7-320782号に開示された技術を色素増感型太陽電池へ適用するのは困難である。

【0013】本発明は上記従来技術の問題点に課題に鑑みてなされたものであり、ヨウ素等が架橋前のモノマーに存在していても重合及び架橋反応が進むモノマーを使用することにより、ゲル電解質組成の制御が可能で、かつ製造の際の作業工程が簡易化される、高分子電解質を有する色素増感型太陽電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であるものとする（請求項1）。

【0015】前記化合物A及び化合物Bは、そのうちの少なくとも一種類を、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物とすることができる（請求項2）。

【0016】前記高分子構造は、一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であるものとする（請求項3）。

【0017】前記溶媒としては、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系か

ることができる（請求項4）。

【0018】前記酸化還元元体としては、ヨウ素とヨウ素化合物からなるものが使用可能である（請求項5）。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に色素が吸着された多孔性半導体層と電解質層とを有する色素増感型太陽電池において、電解質層中の酸化還元元体が、イソシアネート基を有する化合物とアミノ基を有する化合物とを架橋してなる網目構造体に保持されていることを特徴とする。

【0020】上記のイソシアネート基を有する化合物Aは、一分子中にひとつ以上のイソシアネート基を持っている化合物であればよい。具体的には、(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、(A1)～(A3)の2量体、3量体などの多量体および変性体であってもよい。

【0021】また、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例のイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネート基を1つ以上有する分子量500～50,000のプレポリマーなどが挙げられる。

【0022】ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

【0023】高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は

【0024】その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

【0025】また、活性水素基の例としては、 $-SH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHC(=O)NH-$ 基、 $-NHCOO-$ 基、 $Na^+ [CH(COOCH_2CH_3)]$ 基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-NH_2$ 基が好ましい。

【0026】イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上を組み合わせ用いることもできる。

【0027】一方、化合物Bは、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する化合物であればよく、例としては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミンなどが挙げられる。またアミノ基と共に他の活性水素基を有する化合物の例として、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エタノールアミン、スクシニアミド酸などが挙げられる。

【0028】化合物Bとしては、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する、分子量500~50,000の高分子構造を有する化合物も使用可能である。

【0029】高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

【0030】その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

種類以上を組み合わせ用いることもできる。

【0032】化合物Aと化合物Bとの混合比は、化合物Aと化合物Bの組み合わせによって異なり、また高分子の架橋性および色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

【0033】本発明においては、上記化合物Aと化合物Bとが架橋してなる網目構造体と、それに注入される電解液とから、ゲル電解質が構成される。

【0034】電解液は酸化還元体と溶媒とから成り、これらは一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであればよく、特に限定されないが、好ましい例としては以下のものが挙げられる。

【0035】酸化還元体としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、および $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $CaBr_2$ などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが特に好ましい。

【0036】酸化還元体の濃度は、通常0.1~1.5モル/リットルの範囲であり、中でも0.5~1.5モル/リットルの範囲が好ましい。

【0037】また、溶媒は非プロトン性の溶媒であることが好ましく、例としては、環状エステル類、環状炭酸エステル類、環状エーテル類、鎖状カルボン酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、スルフォラン類が挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても、2種類以上用いてもよい。

【0038】太陽電池では、多孔性半導体中に、十分にゲル電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。このため、電解液、化合物A、及び化合物Bの混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることが好ましい。このときの電解液、化合物A、化合物Bの混合溶液の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどにより、その順序などを適宜選択できる。

【0039】架橋方法としては、主として熱架橋法が適用される。架橋条件は、化合物Aと化合物Bの種類および組み合わせ、または触媒の使用、不使用によって異なるので、それぞれの系に適した条件を適宜選択すればよいが、架橋温度は通常は0℃から90℃の範囲が好ましい。

【0040】架橋の際には、触媒を用いてもよい。使用可能な触媒としては、一般的にポリウレタンフォームを製造する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒の例として、スタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなど、アミン触媒の例として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミンなどが挙げられ

【0041】触媒の添加量は、化合物A、化合物Bおよび電解質溶液の総重量に対して、通常は0.001～5wt%の範囲である。

【0042】多孔性半導体層を構成する多孔性半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの多孔性半導体は、2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

【0043】多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体が好ましい。

【0044】膜状の多孔性半導体を形成する場合の好ましい基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。

【0045】膜状の多孔性半導体を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

【0046】具体的には、（1）基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、（2）基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を成膜する方法、（3）原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および、（4）電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

【0047】多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、0.5～20 μ m程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には10～200m²/g程度が好ましい。

【0048】上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば1nm～500nm程度の平均粒径を有する単一または化合物半導体の粒子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の温度範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行ってよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

【0050】電極として使用することができる透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えばITO（インジウム－錫酸化物）、SnO₂などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。

【0051】多孔性半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0052】ここで使用することができる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

【0053】インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電体との間の電子移動を容易にする電気的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素などが挙げられる。

【0054】色素を溶解するために用いる溶媒の例としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0055】溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類により適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためには、ある程度高濃度である方が好ましい。例えば、5×10⁻⁵モル／リットル以上の濃度が好ましい。

【0056】色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気の温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。な

い。

【0057】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】〔実施例1〕以下の方法で高分子固体電解質を用いた色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を評価した。

【0059】色素増感型太陽電池の作製方法について、図2を用いて説明する。図2(a)～(c)は、作製手順を追った色素増感型太陽電池の模式断面図である。図2において、符号1は透明基板、符号2は透明導電膜、符号3は酸化チタン膜、符号4はセパレーター、符号5は白金膜、符号6は導電性基板、符号7はゲル電解質層をそれぞれ示す。

【0060】ガラスからなる透明基板1上に SnO_2 からなる透明導電膜2を真空蒸着により形成し、この透明導電膜2上に、以下の方法で酸化チタン膜3を形成した。

【0061】酸化チタン膜3を形成するための酸化チタン懸濁液としては、市販の酸化チタン懸濁液（Solaronix社製、商品名Ti-Nanoxide D）を使用した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレード法を用いて $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 程度の面積で、透明導電膜2側に塗布し、 80°C で30分間予備乾燥した後、 500°C で40分間真空中で焼成した。その結果、膜厚が $7\mu\text{m}$ の酸化チタン膜3が得られた。

【0062】次にルテニウム色素（小島化学株式会社製、商品名：ルテニウム錯体）を無水エタノールに濃度 4×10^{-4} モル／リットルで溶解させ、吸着用色素溶液を調製した。この吸着用色素溶液と、上記により得られた酸化チタン膜3と透明導電膜2とを具備した透明基板1とを容器に入れ、1分間煮沸を行った後、10分間放置することにより、酸化チタン膜3に色素を吸着させた。その後、無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約20分間乾燥させた。

【0063】次にゲル中に保持させる電解液を調製した。すなわち、プロピレンカーボネート（以下PCと記載する）を溶媒として、濃度0.5モル／リットルのヨウ化リチウムと濃度0.05モル／リットルのヨウ素を溶解させたものを電解液とした。

【0064】化合物Aとして下記合成方法1により合成した化合物13.20g、化合物Bとしてジエチルトルエンジアミン1g、上記電解液127.8gを用いて、モノマー溶液を調製した。

【0065】（合成方法1）反応容器中にポリテトラメチレングリコール（三菱化成工業株式会社製、商品名：PTMC2000）100重量部に対して、トリレンジイソシアネート18重量部と触媒としてのジブチルチン

い、分子量2350の化合物を得た。

【0066】上記により得られたモノマー溶液を、以下の手順で酸化チタン膜3に含浸させた。

【0067】（1）真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜2を具備した透明基板1上の酸化チタン膜3を入れ、ロータリーポンプで約10分間真空引きする。（2）真空容器内を真空状態に保ちながらモノマー溶液をシャーレ内に注入し、約10分間浸漬させ、酸化チタン膜3中にモノマー溶液を十分にしみ込ませる。（3）図2(c)に示すようにポリイミド製のセパレーター4、白金膜5を具備した導電性基板6を設置し、治具にて固定する。その後、約 90°C で60分間加熱することにより、熱重合させ、ゲル電解質層7を形成する。

【0068】上述した方法で形成したゲル電解質層7を含む色素増感型太陽電池は、液体からなる電解質を含有する太陽電池と同等の変換効率を有していることが確認された。具体的には、短絡電流が $13.9\text{ [mA/cm}^2\text{]}$ 、開放電圧が 0.71 [V] 、フィルファクターが0.67、変換効率が6.6[%]（測定条件： $\text{AM-1.5 (100mW/cm}^2\text{)}$ ）の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

【0069】以下の実施例2～16では、化合物A、化合物Bを変えてそれぞれゲル電解質層7を形成し、その他の工程および構成材料については、実施例1に準じて色素増感型太陽電池を作製した。これら各色素増感型太陽電池について変換効率を測定した。その結果を表1に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

【0070】〔実施例2〕化合物Aとしてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名：コロネートL）1.3g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマミンT-5000）10g、電解液101.7gを使用した。

【0071】〔実施例3〕化合物Aとして下記合成方法2により合成した化合物4.2g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマミンT-5000）2g、電解液200gを使用した。

【0072】（合成方法2）反応容器中に出発物質としてのグリセリン92g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、さらにエチレンオキサイド5,950gとプロピレンオキサイド3,970gを仕込み、 130°C で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量10,000のエチレンオキシド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート5.3gと触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、 80°C で3時間反

【0073】【実施例4】化合物Aとしてトリレンジイソシアネート0.87g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-5000）10g、電解液97.8gを使用した。

【0074】【実施例5】化合物Aとして下記合成方法3により合成した化合物45.8g、化合物Bとしてジメチルチオトルエンジアミン1g、電解液420gを使用した。

【0075】（合成方法3）反応容器中に出発物質としてのジグリセリン166g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、さらにエチレンオキサイド11,270gとブチレンオキサイド7,490gを仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量18,920の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート3.7gと触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、分子量19,620の化合物を得た。

【0076】【実施例6】化合物Aとしてイソホロンジイソシアネート0.67g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-5000）10g、電解液60.5gを使用した。

【0077】【実施例7】化合物Aとして下記合成方法4により合成した化合物41.5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-2000）10g、電解液464g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.005gを使用した。

【0078】（合成方法4）反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール62g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、エチレンオキサイド6,340gとプロピレンオキサイド1,570gを仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量7,960の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにヘキサメチレンジイソシアネート4.2g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1gを加え、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100gを加えて80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトン除去して、分子量8,300の化合物を得た。

【0079】【実施例8】化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物9.5gと、下記合成方法5により得られた化合物2.5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-230）1g、電解液116.3gを使用した。

ポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファントールPL-2010）53.4gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

【0081】【実施例9】化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物3.2gと、下記合成方法6により得られた化合物1.7g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-400）1g、電解液23.6g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.01gを使用した。

【0082】（合成方法6）反応容器中でポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルL205AL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

【0083】【実施例10】化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物1.1gと、下記合成方法7により得られた化合物14g、化合物Bとしてエチレンジアミン1g、電解液145gを使用した。

【0084】（合成方法7）反応容器中でポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルCD205PL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加え、70℃で反応を行い、化合物を得た。

【0085】【実施例11】化合物Aとしてポリブタジエンプレポリマー（出光アトケム株式会社製、商品名：Poly bd HTP-9）15.8g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-3000）10g、電解液146gを使用した。

【0086】【実施例12】化合物Aとして下記合成方法8により得られた化合物5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-2000）10g、電解液135gを使用した。

【0087】（合成方法8）反応容器中でポリオレフィン系ポリオール（東亜合成株式会社製、商品名：カルボジオールD-1000）50gとトリレンジイソシアネート18gとをメチルエチルケトンに溶解し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.04gを加え、60℃で反応を行った後、メチルエチルケトン除去し、化合物を得た。

【0088】【実施例13】化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物91.2g、化合物Bとしてシリコンアミン（チッソ株式会社製、商品名：FM-3311）8g、ポリエーテルアミン（HUNTSMAN

解液911gを使用した。

【0089】〔実施例14〕化合物Aとして下記合成方法9により得られた化合物2.5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファミンD-2000）1g、電解液31.5g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.005gを使用した。

【0090】（合成方法9）ヘキサクロシクロトリフオスファゼン3.480gの開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量200のポリエチレングリコール120gのナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール1080gのナトリウム塩との縮合反応によって、分子量13,350のポリフオスファゼンポリオールを得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート0.8g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100gを加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量13,450の化合物を得た。

【0091】〔実施例15〕化合物Aとして下記合成方法10により得られた化合物96g、化合物Bとしてジエチルトルエンジアミン1g、電解液874g、触媒としてのスタナスオレート0.01gを使用した。

【0092】（合成方法10）反応容器中に出発物質としてのソルビトール182g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、エチレンオキサイド38,720gとプロピレンオキサイド9,860gをさらに仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量48,560の六官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート2.1g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100gを加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量49,620の化合物を得た。

【0093】〔実施例16〕化合物Aとして下記合成方法11により得られた化合物14.2g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファミンT-3000）10g、電解液218gを使用した。

【0094】（合成方法11）反応容器中でポリイソブレンポリオール（出光アトケム株式会社製、商品名：Poly ip）250gとトリレンジイソシアネート35gをメチルエチルケトン500gに溶解し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加えて60℃で反応を行った後、メチルエチルケトン除去し、化合物を得た。

【0095】

【表1】

	変換効率 (%)
実施例 1	6.6
実施例 2	7.2
実施例 3	8.3
実施例 4	7.0
実施例 5	7.1
実施例 6	6.0
実施例 7	7.8
実施例 8	7.0
実施例 9	5.6
実施例 10	8.0
実施例 11	6.2
実施例 12	7.4
実施例 13	7.7
実施例 14	7.4
実施例 15	7.1
実施例 16	7.0

【0096】表1に示されたように、化合物A及びBを変えることにより、色素増感型太陽電池の変換効率に差が見られた。また、全体として分子鎖が長いほど高い変換効率を得られた。これは分子鎖が長いほど形成される高分子化合物のネットワークが大きくなり、酸化還元性電解液の保持力が強まり、そのため、変換効率が高くなったものと考えられる。

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、酸化還元性電解液が高分子化合物の三次元ネットワークに安定かつ多量に保持されているため、高分子フリーの酸化還元性電解液と同等レベルのイオン伝導率を有する高分子電解質を有する色素増感型太陽電池を、従来よりも作業工程を簡略化して製造することができ、また、電解質組成の制御も容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す模式断面図である。

【図2】本発明における高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池の作製手順を追った模式断面図である。

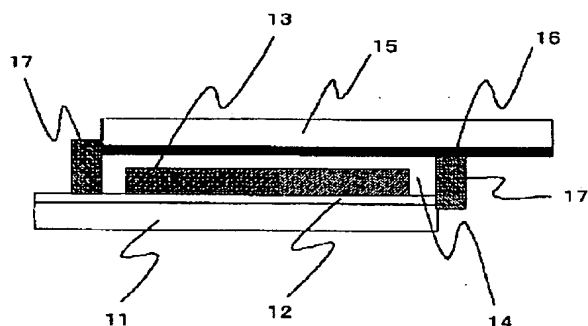
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 酸化チタン膜
- 4 セパレーター
- 5 白金膜
- 6 導電性基板

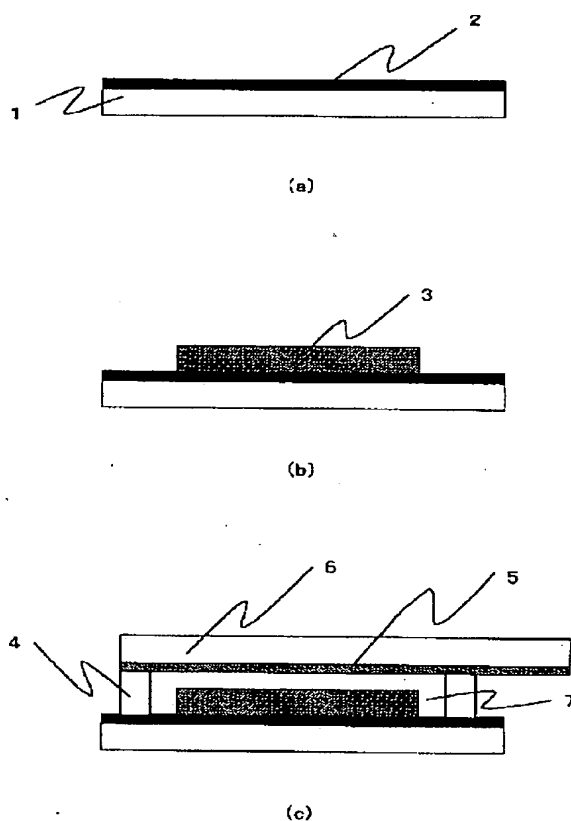
- 11 透明支持体
- 12 透明導電体膜
- 13 多孔性半導体層
- 14 電解液層

- 15 対極
- 16 白金膜
- 17 エポキシ樹脂

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 韓 礼元
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
- (72)発明者 山中 良亮
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

- (72)発明者 石古 恵理子
兵庫県加古川市加古川町北在家187-1
第3明伸ビル301
- (72)発明者 河野 通之
大阪府寝屋川市香里本通町14-1
- Fターム(参考) 5F051 AA14 FA03 FA04 FA06
5H032 AA06 AS16 CC06 CC11 CC17
EE02 EE03 EE04 EE16 HH00